

Rec'd JPT/PTO 12 JAN 2005

7-2
PCT/JP03/09929

10/521055

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

05.08.03

REC'D 19 SEP 2003

WE 19 SEP 2003

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2002-262345
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2002-262345]

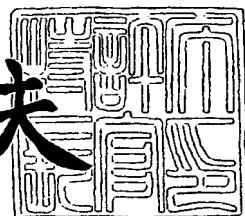
出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 0205177
【提出日】 平成14年 9月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B41J 2/16
B41J 2/045
B41J 2/055
【発明の名称】 液滴吐出ヘッド及びその製造方法、インクカートリッジ
並びにインクジェット記録装置
【請求項の数】 16
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 入野田 貢
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 黒田 隆彦
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 阿部 修也
【特許出願人】
【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代表者】 桜井 正光
【代理人】
【識別番号】 230100631
【弁護士】
【氏名又は名称】 稲元 富保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 038793

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809263

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液滴吐出ヘッド及びその製造方法、インクカートリッジ並びに
インクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ノズルが連通する液流路を形成する流路形成部材と、前記液流路の壁面を形成する振動板及びこの振動板にギャップをおいて対向する個別電極とを有するアクチュエータ基板とを備え、前記振動板を静電力で変形させることで前記ノズルから液滴を吐出させる液滴吐出ヘッドにおいて、前記振動板の液流路側表面に液に対して耐腐食性を有する耐腐食性膜が形成されるとともに、この耐腐食性膜を構成する材料で前記振動板と個別電極との間に形成される空隙に通じる空隙封止孔が封止されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記空隙封止孔の少なくとも一部が前記振動板に形成されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記空隙封止孔は前記空隙を形成するために使用された孔であることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記耐腐食性膜を構成する材料は前記空隙内へ浸入することなしに空隙封止孔内に充填されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記空隙封止孔は平面形状で角が円弧である略多角形状であることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記空隙封止孔は大きさの異なる同心の 2 つの孔から構成され、前記空隙まで貫通していない外孔と、この外孔に連続して前記空隙まで貫通した内孔で構成されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記空隙封止孔は、前記空隙側の開口の一辺、又は、半径が $20 \mu\text{m}$ を超えて、前記空隙封止孔は、前記空隙側の開口の一辺、又は、半径が $20 \mu\text{m}$ を超え

ない大きさであることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記空隙封止孔はアクチュエータ基板の支持基板に平行な面に形成されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記耐腐食性膜は有機樹脂系膜であることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項10】 請求項9に記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記有機樹脂系膜はポリイミド又はポリベンゾオキサゾールであることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項11】 請求項10に記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記有機樹脂系膜は回転塗布法によって形成されたものであることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項12】 請求項10に記載の液滴吐出ヘッドにおいて、前記有機樹脂系膜は真空蒸着法によって形成されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項13】 請求項1ないし12のいずれかにおいて、前記個別電極及びこれと一体の電極配線部は電圧入力パッド部以外が前記耐腐食性膜で被覆されていることを特徴とする液滴吐出ヘッド。

【請求項14】 請求項1ないし13のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドを製造する製造方法であって、前記振動板を形成する振動板部材と個別電極間の空隙を空隙形成孔を通じて犠牲層エッチングにより形成する空隙形成工程と、前記振動板部材上に耐腐食性膜を形成すると同時に前記空隙形成孔を前記耐腐食性膜により封止する工程とを含むことを特徴とする液滴吐出ヘッドの製造方法。

【請求項15】 インクジェットヘッドとこのインクジェットヘッドにインクを供給するインクタンクを一体化したインクカートリッジにおいて、前記インクジェットヘッドが前記請求項1ないし13のいずれかに記載の液滴吐出ヘッドであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項16】 インク滴を吐出して画像を記録するインクジェット記録装置において、前記請求項1ないし13のいずれかに記載の液滴吐出ヘッド又は請求項14に記載のインクカートリッジを搭載することを特徴とするインクジェット

記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は液滴吐出ヘッド及びその製造方法、インクカートリッジ並びにインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

プリンタ、ファクシミリ、複写装置、プロッタ等の画像記録装置（画像形成装置）として用いるインクジェット記録装置は、インク滴を吐出するノズルと、このノズルが連通するインク流路（吐出室、圧力室、加圧液室、液室等とも称される。）と、このインク流路内のインクを加圧する駆動手段とを備えた液滴吐出ヘッドとしてのインクジェットヘッドを搭載したものである。なお、液滴吐出ヘッドとしては例えば液体レジストを液滴として吐出する液滴吐出ヘッド、DNAの試料を液滴として吐出する液滴吐出ヘッドなどもあるが、以下ではインクジェットヘッドを中心に説明する。

【0003】

このようなインクジェットヘッドとして、インク流路の壁面を形成する振動板と電極とを対向配置し、振動板と電極との間に発生させる静電力によって振動板を変形させることで、インク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させる静電型のものが知られている。

【0004】

ところで、インクジェット記録装置においては、高速での特にカラー画像の高画質記録を達成するため、高画質化の面ではマイクロマシン技術を用いた高密度加工が用いられ、ヘッド構成部材の材料も、金属、プラスチックなどからシリコン、ガラス、セラミックスなどに移行し、特に微細加工に適した材料としてシリコンが用いられようになっている。

【0005】

また、カラー化の面では、インク及び記録メディア（媒体）の開発が主であり

、記録メディアにインクが付着した時の浸透性や発色性、混色防止性などの面からの最適化や、印字したメディアの長期保存性、インク自身の保存性などを高めるために、インクの成分、組成についても開発が進められている。

【0006】

この場合、インクとヘッド構成部材の材料の組み合わせによっては、インクによってヘッド構成部材がインクに溶解してしまうことがある。特に、流路形成部材をシリコンで形成した場合に、インクにシリコンが溶出して、ノズル部に析出し、ノズルの目詰まりが発生したり、インクの発色性を低下させて画質が劣化する。また、振動板を用いるヘッドにあっては、シリコン薄膜振動板としたときにも同様に振動板を形成するシリコンが溶出すると、振動特性が変動したり、振動不能になる。

【0007】

これに対して、ヘッド構成部材の材料の変更で対応したのでは、高密度加工の実現が困難になったり、加工精度の低下なども発生することが多い。また、材料の変更は、加工プロセスの大幅な変更や、組立て工程の工夫が必要になったりする結果、ノズル密度の低下、ひいては印字品質の低下が引き起こされる。

【0008】

一方、インク組成の調整で対応するのでは、もともとインクの成分、組成は印字品質を高めるために記録メディアに対する浸透性、発色性が最適になるよう、あるいは保存性が良くなるように調整しているので、成分の変更調整は高画質化を損うことになりかねない。

【0009】

そこで、従来のインクジェットヘッドにあっては、流路形成部材のインクに接する面に耐インク性の薄膜を形成することが行われている。例えば、WO98/42513号公報にはインクに接する面に、チタン又は、チタン化合物あるいは、酸化アルミニウムを形成することが、特開平5-229118号公報にはインクに接する面に酸化物膜を形成すること、特開平10-291322号公報には酸化シリコン膜の表面に耐インク性を有する酸化物、窒化物、金属等の薄膜を形成すること、特開2000-246895号公報には圧電材からなるインク液室

表面に有機樹脂膜を形成することが開示されている。

【0010】

また、静電型ヘッドにおいては、振動板と電極との間の微小なギャップ精度を確保しなければならないことから、湿度などの外界の影響を受けないようにするために振動板と電極との間の空隙を封止することが行われている。例えば、特開2001-18383号公報には振動板と電極との間の空隙を形成するための犠牲層を除去するための犠牲層除去孔部を酸化シリコン膜で封止することが、WO99/34979号公報には犠牲層除去孔部を振動板と同一材料であるニッケルで封止することが記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来のヘッドのうち、パラキシレン等の有機樹脂膜を形成したヘッドにあっては、複雑な立体形状をしたインク液室の側壁と振動板上に対してパラキシレン等の有機樹脂膜を真空蒸着法によって形成するため、その成膜手法の性質上、耐腐食性膜の被覆性が悪く、液室内部や振動板上で大きな膜厚分布が発生する。

【0012】

この場合、膜厚が薄い領域において長期間にわたってインクが接した場合、耐腐食性薄膜が溶解し、やがては下地部材を浸食するので、長期信頼性に大きな問題を生じている。また、振動板上の有機樹脂膜の膜厚分布に起因する内部応力の分布によって、振動板に大きな撓みを生じ、インク噴射特性の大きなバラツキの原因となっている。

【0013】

また、メタル系の耐インク性薄膜をスパッタ法や蒸着法でインク液室側壁や振動板上に形成したヘッドにあっても、上述した有機樹脂膜の場合と同様に、耐腐食性膜の被覆性が悪く、場所によっては非常に薄く形成される領域が発生し、同様に、長期間にわたり、このような領域にインクが接した場合、耐腐食性薄膜が溶解し、やがては下地部材を浸食するので、長期信頼性が確保できず、更に、振動板上のメタル系耐インク性薄膜の膜厚分布に起因する内部応力分布によって

振動板に大きな撓みを生じ、インク噴射特性の大きなバラツキの原因となる。

【0014】

特に、静電型ヘッドにおいては、振動板が大きく撓むことで、振動板と電極との間隔が変化し、駆動電圧が設計値と大きく異なってくるため、ピエゾ型ヘッドよりも問題は大きなものとなる。

【0015】

さらに、上記体腐食性膜を形成するヘッドにあっては、振動板と電極間の空隙が封止されていないため、外界の影響、例えば湿度等の影響を受けて振動板が電極に密着するなど、動作信頼性が低下している。

【0016】

また、外界の影響を受けないようにするために振動板と電極との間の空隙を封止したヘッドにあっては、振動板に耐腐食性膜が形成されていないため、使用可能なインクのpH等の制限を受け、インクとの整合性を確保しなければならず、コストが高くなる。

【0017】

そして、犠牲層除去後に犠牲層除去孔部で振動板と電極間の空隙を封止するため酸化シリコン膜を用いた場合にはCVD法やスパッタ法や真空蒸着法等によって、ニッケルを用いた場合はスパッタ法によって成膜封止することになり、何れの材料も真空環境での封止のため空隙が真空になる。そのため、振動板には大気圧による撓みが発生しており、振動板膜厚のバラツキ等によって空隙間距離がばらつき、ヘッド間のバラツキが発生する。

【0018】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、低成本で、液体による腐食及び外界からの影響を防止した安定した滴吐出特性が得られる長期信頼性の高い液滴吐出ヘッド及びその製造方法、ヘッド一体型のインクカートリッジを提供するとともに、長期信頼性に優れ、安定した画像品質が得られるインクジェット記録装置を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため、本発明に係る液滴吐出ヘッドは、振動板の液流路側表面に液に対して耐腐食性を有する耐腐食性膜が形成されるとともに、この耐腐食性膜を構成する材料で振動板と個別電極との間に形成される空隙に通じる空隙封止孔が封止されている構成とした。

【0020】

ここで、空隙封止孔の少なくとも一部が振動板に形成されていることが好ましい。また、空隙封止孔は空隙を形成するために使用された孔であることが好ましく、この場合、耐腐食性膜を構成する材料は空隙内へ浸入することなしに空隙封止孔内に充填されていることが好ましい。

【0021】

また、空隙封止孔は平面形状で角が円弧である略多角形状であることが好ましい。さらに、空隙封止孔は大きさの異なる同心の2つの孔から構成され、空隙まで貫通していない外孔と、この外孔に連続して空隙まで貫通した内孔で構成されていることが好ましい。また、空隙封止孔は、空隙側の開口の一辺、又は、半径が $20\mu\text{m}$ を超えない大きさであることが好ましい。さらに、空隙封止孔はアクリュエータ基板の支持基板に平行な面に形成されていることが好ましい。

【0022】

また、耐腐食性膜は有機樹脂系膜であることが好ましく、有機樹脂系膜はポリイミド又はポリベンゾオキサゾールであることが好ましく、この場合、有機樹脂系膜は回転塗布法或いは真空蒸着法によって形成されていることが好ましい。

【0023】

さらに、個別電極及びこれと一体の電極配線部は電圧入力パッド部以外が耐腐食性膜で被覆されていることが好ましい。

【0024】

本発明に係る液滴吐出ヘッドの製造方法は、本発明に係る液滴吐出ヘッドを製造する製造方法であって、振動板を形成する振動板部材と個別電極間の空隙を空隙形成孔を通じて犠牲層エッチングにより形成する空隙形成工程と、振動板部材上に耐腐食性膜を形成すると同時に空隙形成孔を耐腐食性膜により封止する工程とを含む構成としたものである。

【0025】

本発明に係るインクカートリッジは、本発明に係る液滴吐出ヘッドとこのヘッドにインクを供給するインクタンクを一体化したものである。

【0026】

本発明に係るインクジェット記録装置は、インク滴を吐出するインクジェットヘッドとして本発明に係る液滴吐出ヘッド又は本発明に係るインクカートリッジを搭載したものである。

【0027】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態を添付図面を参照して説明する。本発明の液滴吐出ヘッドの第1実施形態に係るインクジェットヘッドについて図1及び図2を参照して説明する。なお、図1は同ヘッドの断面斜視説明図、図2は同ヘッドの液室長手方向に沿う断面説明図、図3は図2の要部拡大断面説明図である。

【0028】

このインクジェットヘッドは、流路形成部材1と、この流路形成部材1の下面に接合した振動板10を含むアクチュエータ基板2と、流路形成部材1の上面に接合したノズル板3とを順次接着接合して構成し、これらによってインク滴を吐出するノズル5が連通する流路（インク液室）である加圧液室6、加圧液室6に流体抵抗部7を介してインクを供給する共通液室8を形成している。

【0029】

流路形成部材1は、単結晶シリコン基板からなり、加圧液室6を形成する貫通部、流体抵抗部7となる溝部及び共通液室8を形成する貫通部を形成している。流路形成部材1としてシリコン基板を用いることで、高剛性の材料であるので隣接する加圧液室間のクロストークの影響を防止でき、ノズル間の液滴噴射特性のバラツキが低減し、また、微細加工性に優れるため、高精度で液流路を形成できる。

【0030】

アクチュエータ基板2は、例えば（100）面方位の単結晶シリコン基板である

支持基板11上に酸化シリコン膜12を形成し、この酸化シリコン膜12上に駆動電極である個別電極13を形成し、これらの表面に更に酸化シリコン膜14を成膜している。そして、この酸化シリコン膜14上に積層膜からなる振動板部材15を設けている。

【0031】

この振動板部材15は、主たる層である例えばボロン原子を $1E19/cm^3$ 含む厚さ $0.5\mu m$ の多結晶シリコン層17と、この多結晶シリコン層17の下面に積層した絶縁保護膜である酸化シリコン層16と、多結晶シリコン層17の上面に積層した窒化シリコン層18との積層膜である。なお、ここでは加圧液室6に対応する部分を「振動板15A」と称し、各加圧液室6に対応する振動板15Aを含む部材を「振動板部材15」と称する。

【0032】

この振動板部材15の酸化シリコン層16には犠牲層エッティングによって個別電極13に対応して空隙（ギャップ）19を形成している。また、アクチュエータ基板2の支持基板11と平行な面をなす振動板部材15には、空隙19を形成するために犠牲層を除去するための犠牲層除去孔（犠牲層エッティングホール）となる空隙封止孔20が形成されている。この空隙封止孔20のうちの多結晶シリコン層17の側壁面17aに対応する部分には窒化シリコン層18を形成することで犠牲層エッティング除去時の多結晶シリコン層17のエッティングを防止している。

【0033】

この空隙封止孔20は、大きさの異なる同心の2つの孔20a、20bから構成され、空隙19まで貫通していない外孔20aと、この外孔20に連続して空隙19まで貫通した内孔20bで構成されている。

【0034】

そして、振動板部材15の窒化シリコン層18の上面（液室側表面）にはインクに対して耐腐食性を有する耐腐食性膜21を形成し、この耐腐食性膜21の材料で前記空隙封止孔20を封止している。この耐腐食性膜21は空隙19内に入り込まないで空隙封止孔20を封止している。

【0035】

ここで、耐腐食性膜21としては有機樹脂系膜であるポリベンゾオキサゾール膜を用いている。このポリベンゾオキサゾール膜はスピンドルコート法によって厚さ1μmに形成している。このような有機樹脂系膜を用いた場合、振動板15Aは膜が形成されても撓みを発生しない。

【0036】

また、耐腐食性膜として有機樹脂系膜を用いることで、有機樹脂系膜はピンホール等の膜欠陥による不良発生が少なく、高い歩留まりが得られて低コスト化を図れ、また有機樹脂系膜としてポリイミド又はポリベンゾオキサゾールを用いることで、耐腐食性に優れ、吐出する液の種類や化学的性質に制限を設ける必要が無く、長期間にわたり、あらゆる種類の液の吐出動作を信頼性良く行うことができる。

【0037】

さらに、有機樹脂系膜は、回転塗布法によって形成することで、安価に形成することができて低コスト化を図れ、また、真空蒸着法によって形成することで、均一性良く形成できるため、バラツキの少ないヘッドを実現できる。

【0038】

また、このアクチュエータ基板2は個別電極13を引出し部13aを通じて一端部側に引き出して対応する部分の酸化シリコン膜14及び酸化シリコン膜16を除去して電極パッド部23を形成し、この電極パッド部23を介して個別電極13にFPCやワイヤーボンディングによる接続手段を接続してドライバIC(駆動回路)を接続するようにしている。

【0039】

そして、これらのアクチュエータ基板2と流路形成基板1とは接着剤で接合している。

【0040】

ノズル板3は各加圧液室6に対応して直径10～30μmのノズル5を形成し、また共通液室8に外部からインクを供するためのインク供給口9を形成し、流路形成部材1に接着剤接合している。このノズル板3としては、ステンレス、ニ

ッケルなどの金属、金属とポリイミド樹脂フィルムなどの樹脂との組み合せ、、シリコン、及びそれらの組み合わせからなるものを用いることができる。また、ノズル面（吐出方向の表面：吐出面）には、インクとの撥水性を確保するため、メッキ被膜、あるいは撥水剤コーティングなどの周知の方法で撥水膜を形成している。

【0041】

このように構成した犠牲層エッチングホールでもある空隙封止孔20を耐腐食性膜21で封止したヘッドにおいて、例えば振動板部材15のうちの多結晶シリコン層17を電気的に接地し、電極パッド部23を介して個別電極13に一定周波数のパルス状駆動電圧を印加すると、電圧を引加した個別電極13と振動板15Aとの間に静電引力が働き、振動板15Aが静電引力により個別電極13側に十分に変形した（引かれた。）。

【0042】

その結果、加圧液室6は十分に引圧となり、流体抵抗部7を介して共通液室8から加圧液室6にインクが供給され、この状態で個別電極13への駆動電圧の印加を停止すると、振動板15Aと個別電極13間の静電引力がなくなるので、振動板15Aが剛性により加圧液室6側へ復元し、加圧液室6内のインクが加圧されるので、ノズル5からインク滴が矢印24方向に吐出された。

【0043】

このとき、振動板15Aは撓みがなく平坦な振動板であったのでノズル間のバラツキが少なく、また、設計値通りの駆動電圧で液吐出特性が得られた。

【0044】

また、この状態で液による信頼性試験を行った結果、積層振動板部材15上に耐腐食性膜21として形成した有機樹脂系膜であるポリベンゾオキサゾールは耐腐食性に優れているため、動作特性の劣化が無く、更に振動板15Aと個別電極13間の空隙19が犠牲層エッチングホール（空隙封止孔）20において前記耐腐食性膜21である有機樹脂系膜で完全に封止されているため、動作環境の影響を全く受けず、通常であれば振動動作不良が発生する高湿度環境でも安定して動作しつづけることが確認できた。

【0045】

このように、振動板の液流路側表面に液に対して耐腐食性を有する耐腐食性膜が形成されるとともに、この耐腐食性膜を構成する材料で振動板と個別電極との間に形成される空隙に通じる空隙封止孔が封止されていることで、空隙を外界の影響から長期にわたって腐食することなしに完全に遮断することができ、安定した滴吐出動作を行えるようになり、信頼性も向上する。

【0046】

次に、本発明に係る液滴吐出ヘッドの製造方法の実施形態について図4を参照して説明する。なお、各図はいずれも断面斜視図であるが、断面ハッチングは省略している。

同図(a1)に示すように、流路形成部材となる面方位(110)のシリコン基板31を準備し、同図(b1)に示すように、シリコン基板31に加圧液室等の液流路となる貫通部32をKOHによるウェットエッティングや高密度プラズマを用いたドライエッティング等による異方性エッティングで形成する。

【0047】

この後、図示しないが、使用する液の性質や種類に応じて、シリコン基板31の表面に耐腐食性を有する耐腐食性膜を形成することができる。この耐腐食性膜は、例えば、熱酸化法によって形成されたシリコン酸化膜が好ましいが、デイツプ法やCVD法等によって形成された有機樹脂膜等の耐腐食性膜を用いることもできる。

【0048】

このようにして、シリコン基板31に加圧液室6、流体抵抗部7、共通液室8等が形成され、液が接する表面に酸化シリコン膜が形成された流路形成部材30を作製する。

【0049】

一方、同図(a2)に示すように、支持基板41に互いに絶縁分離された個別電極43を形成し、その個別電極43と振動板45Aとの間に空隙を形成するための犠牲層60を形成する。ここで、犠牲層60の材料は、振動板部材45や個別電極13とは犠牲層エッティングの選択性を有するものである。振動板部材45

は、単層、又は積層であって、導電性を有する層が含まれていれば何れでもよい。例えば、前述したように不純物をドープした導電性を有するシリコン層に酸化シリコン膜や塗化シリコン膜等の絶縁層を積層した積層振動板を用いる。

【0050】

そして、振動板部材45に形成した犠牲層エッチングホール（空隙封止孔）50を通じて犠牲層60をエッチング除去して、同図（b2）に示すように振動板45Aと個別電極43との間に空隙49を形成する。その後、同図（b2）に示すように、振動板部材45上には耐腐食性膜51を成膜する。

【0051】

この耐腐食性膜51としては、好ましくは有機樹脂系膜、より好ましくは、ポリイミド或いはポリベンゾオキサゾールをスピンドルコート法やスプレー法、CVD法等によって厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内で全面にわたり形成する。あるいは、真空蒸着法によりポリイミドを同様の厚さに形成する。

【0052】

この耐腐食性膜51の膜厚範囲は、著しく薄い場合は、振動板部材45上に存在するゴミ等が原因で発生するピンホールを生じ、又、著しく厚い場合には、振動板15Aの剛性が高くなり、噴射特性が変化するという観点から定まる。このとき、耐腐食性膜51の内部応力は引張り応力を有しているため振動板15Aが座屈変形することはない。また、有機樹脂系膜以外に、メタル系の膜や酸化シリコン膜や塗化シリコン膜等の無機材料を使用することもできる。

【0053】

この場合、振動板部材45を含めてアクチュエータ基板を構成しているので、振動板部材45が平坦面になり、平坦な振動板部材45上に耐腐食性膜51を前記手法によって形成することで、振動板45上の耐腐食性膜51の膜厚分布を均一にすることができ、膜厚分布に起因する内部応力の分布が無くなり、撓みの無い平坦な振動板15Aが得られる。

【0054】

また、このとき、耐腐食性膜51によって前述の犠牲層エッチホール50は完

全に封止され、個別電極43と振動板15Aとの間の空隙49が外界と完全に遮断された構造となる。同時に、個別電極13等の全ての配線は、前述の耐腐食性膜51で完全に被覆されるため配線の信頼性も大幅に向上する。なお、メタル系の耐腐食性膜51を形成する場合は、一度、絶縁物を形成した後にメタルを形成すればよい。このようにして振動板45A上に耐腐食性膜51を形成したアクチュエータ基板40が完成する。

【0055】

その後、同図(c)に示すように、流路形成部材30とアクチュエータ基板40を互いにアライメントし接着接合し、更に同図(d)に示すように、液流路形成部材30上に液滴吐出のためのノズル孔5が形成された耐腐食性を有するノズル板3、例えばニッケルやシリコン基板、或いはこれらの表面に耐腐食性膜を被覆したノズル板を接着して、本発明に係る液滴吐出ヘッドが完成する。

【0056】

そこで、アクチュエータ基板40の作製工程の詳細について図5を参照して説明する。

同図(a)に示すように、シリコン基板やガラス基板などの支持基板41上に絶縁膜42を形成し、この絶縁膜42上に、シリコンに不純物を導入したポリシリコンや金属、透明導電膜等の導電性を有する電極材料を形成し、パターニングして個別電極43を形成し、さらに、個別電極43上には電極保護膜44として絶縁物を形成する。このとき、電極保護膜44は、犠牲層エッティング除去時に選択性を有する材料を形成する、例えば犠牲層が多結晶シリコンの場合は酸化シリコン膜を全面に形成する。

【0057】

次いで、同図(b)に示すように、電極保護膜44上に振動板と個別電極43間の空隙を形成するための犠牲層60、例えば多結晶シリコンを全面に形成し、アクチュエータの空隙領域のみ残してパターニングする。更に、この犠牲層60上と犠牲層60と犠牲層60との間には犠牲層エッティング除去時にエッティング選択性を有し振動板部材を構成する振動板保護膜である絶縁膜46、例えば犠牲層60が多結晶シリコンの場合には酸化シリコン膜を形成する。

【0058】

そして、同図（c）に示すように、絶縁膜46上にはアクチュエータ領域にパターニングされた不純物を含有した多結晶シリコンや金属等の導電層47を形成する。さらに、この導電層47の一部に犠牲層エッティング除去用の第1のエッティングホール（空隙封止孔の外孔）61を犠牲層60上の絶縁層46でストップするまでエッティング開口して形成する。

【0059】

次いで、同図（d）に示すように、犠牲層エッティング除去時に導電層47を保護する絶縁膜48を形成する。例えば、犠牲層60が多結晶シリコンのときは酸化シリコン膜や窒化シリコン膜を形成する。この絶縁膜48を導電層47と第一のエッティングホール61の側壁を被覆するように形成することで、犠牲層エッティング時に導電層47がダメージを受けることを防止する。この絶縁膜48として窒化シリコン膜を用いた場合、膜の内部応力が引張り応力であるので、犠牲層エッティング後に撓みを生じることがないので、より好ましい。

【0060】

そして、絶縁膜48及び絶縁膜46を通じて犠牲層60まで通じる第2の犠牲層エッティングホール（空隙封止孔の内孔）62を開口し、犠牲層エッティングホール50を形成する。このとき、第2の犠牲層エッティングホール62は第1のエッティングホール61の内部に互いに同心に形成するため、この部分で犠牲層エッティングホール50は第1の犠牲層エッティングホール61と第2の犠牲層エッティングホール62間で段差が形成される。

【0061】

そこで、同図（e）に示すように、この状態で、犠牲層エッティングホール50を通じて犠牲層60をエッティング除去することで、個別電極43上の絶縁膜44と振動板保護膜用の絶縁膜46の間に空隙49が形成される。

【0062】

犠牲層60が多結晶シリコンの場合には、フッ素化合物ガス、例えばS F₆、X e F₂ガスを用いたドライエッティングやTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）によるウェットエッティングにより犠牲層除去を行う。

【0063】

このようにして、個別電極43に空隙49介して対向する積層構成の振動板45Aが形成される。

【0064】

その後、同図(f)に示すように、全面に液に対して耐腐食性を有する耐腐食性膜である有機樹脂系膜51、例えばポリイミドやポリベンゾキサゾールを回転塗布法や蒸着法、CVD法によって厚さ0.2～50μm、好ましくは0.5μm～10μm成膜する。

【0065】

この有機樹脂系膜51の膜厚が著しく薄い場合は振動板上に存在するコミ等が原因のピンホールを生じ、著しく厚い場合には振動板の剛性が高くなり噴射特性が変化するという観点から膜厚範囲が定まる。このとき耐腐食性膜の内部応力は引張応力を有しているため積層の振動板45Aが座屈変形することはない。

【0066】

そして、これにより、犠牲層エッチングホール50はこの有機樹脂系膜51で封止され、空隙49は完全に外界から遮断された構造となる。このとき、封止に利用した有機樹脂は、犠牲層エッチングホール50の内部でのみ形成封止し、空隙49内部には浸入していない。また、同時に個別電極43等の全ての配線は、前述有機樹脂系膜51で完全に被覆されるため配線の信頼性も大幅に向上する。ここでは、有機樹脂で封止した例を示したが、有機樹脂以外にメタル系の膜や酸化シリコン膜や窒化シリコン膜等の無機材料を使用することもできる。

【0067】

このようにして、犠牲層をエッチング除去して形成した空隙を耐腐食性膜である有機樹脂膜で封止したアクチュエータ基板が完成する。

【0068】

なお、このようにして得られるアクチュエータ基板と流路形成部材とノズル基板とを互いにアライメントして接着接合することで、本発明に係る液滴吐出ヘッドが完成する。

【0069】

このように、振動板部材と個別電極間の空隙を犠牲層エッチングにより形成する空隙形成工程と、振動板部材上に耐腐食性膜を形成し、同時に犠牲層エッティングのためのエッチホール（空隙形成孔）を耐腐食性膜により封止する工程とを含むので、耐腐食性膜を形成するときに同一材料で同時に空隙封止孔を封止することができる。これによって、大幅な工程短縮が図れ、低コスト化を図れる。

【0070】

また、流路形成部材の作製と、振動板部材を含むアクチュエータ基板の作製とを個別に行っているので、振動板部材上に耐腐食性膜を形成するときに流路形成部材の段差の影響を受けず均一な膜厚分布の耐腐食性膜を形成できる。これにより、耐腐食性膜を形成した後でも膜の応力分布に起因する撓みが発生しない平坦な振動板が得られ、振動板の変位特性が安定する。さらに、流路形成部材と互いに接合することで、振動板撓みによる動作特性のバラツキの少なヘッドが得られる。

【0071】

さらに、個別電極と振動板の空隙を封止するための空隙封止孔を振動板に形成することで、耐腐食性膜を振動板上に形成するときに同一材料で同時に封止することができるようになり、大幅な工程短縮が図れ、低コスト化が図れる。また、空隙封止孔が空隙を形成するための空隙形成孔を兼ねることで、別々に各孔を形成する必要がなく、同一材料で同時に封止することができ、この点でも、大幅な工程短縮が図れ、低コスト化が図れる。

【0072】

また、空隙封止孔を封止している耐腐食性膜が封止孔部でのみ封止しており、振動板と個別電極間の空隙には形成されていないので、空隙に作用する毛管力による耐腐食性膜の空隙への染み込みが発生せず、振動板と個別電極間の固着が防止でき、歩留まりが向上する。

【0073】

さらに、空隙封止孔をアクチュエータ基板の支持基板に平行な面に形成することで、通常の電子デバイスの製造設備を用いて封止孔を封止することができ、低コスト化が実現できるばかりでなく、段差の影響を少なくする平坦化が容易に実

現できるので、封止プロセス後の耐腐食性膜の膜厚分布を少なくすることができ、特性のバラツキを低減できる。

【0074】

ここで、空隙封止孔の形状等について図6をも参照して説明する。なお、ここでは、図5で説明したアクチュエータ基板の製造工程で用いた符号を用いる。

同図(a)にも示すように、空隙封止孔である犠牲層エッチングホール50を、互いに同心である第1、第2の犠牲層エッチングホール61、62で形成し、外孔である大きな第1の犠牲層エッチングホール61と、この第1のエッチングホール61に連続した内孔である第2の犠牲層エッチングホール62とで構成しているので、断面形状で第1の犠牲層エッチングホール61と第2の犠牲層エッチングホール62間、すなわち外孔と内孔で段差が形成される。

【0075】

このような犠牲層エッチングホール50を耐液性膜であるポリベンゾオキサゾール(有機樹脂系膜)51で封止したとき、ポリベンゾオキサゾールが空隙49内に染み込むことが無いことが確認された。

【0076】

これに対して、同図(b)に示すように、段差のないストレートの犠牲層エッチングホール50'を形成して、同様に、犠牲層エッチングホール50'を耐液性膜であるポリベンゾオキサゾール(有機樹脂系膜)51で封止したとき、ポリベンゾオキサゾールの一部51aが空隙49内に染み込み、不良となる場合があることが確認された。

【0077】

したがって、犠牲層エッチングホール(空隙形成孔)には断面形状で段差がある、つまり、空隙封止孔は大きさの異なる同心の2つの孔から構成され、空隙まで貫通していない外孔と、この外孔に連続して空隙まで貫通した内孔で構成されている構成とすることによって、外孔と内孔の段差部に耐腐食性膜を構成する材料が蓄積しやすくなり、表面張力によるブリッジが確実に行えるため、歩留まりの良い確実な封止が可能となって、高信頼性のヘッドを実現できる。

【0078】

また、空隙封止孔の平面形状と空隙内部への有機樹脂材料の染み込みとの関係について実験したところ、空隙封止孔を平面形状で角が円弧、又は橢円を含む円形とした略多角形状とすることで、耐腐食性膜を構成する材料の表面張力によるプリッジが確実になり、歩留まりの良い確実な封止が可能となって、高信頼性のヘッドを実現できることが確認された。

【0079】

さらに、空隙封止孔の大きさにと封止の関係についても実験したところ、空隙封止孔を構成する内孔の一辺、又は、半径が $20 \mu\text{m}$ を超えない大きさとすることにより、耐腐食性膜を構成する材料の表面張力によるプリッジが確実になり、歩留まりの良い確実な封止が可能となって、高信頼性のヘッドを実現できることが確認された。

【0080】

次に、本発明の液滴吐出ヘッドの第2実施形態に係るインクジェットヘッドについて図7及び図8を参照して説明する。なお、図7は同ヘッドの断面斜視説明図、図8は同ヘッドの液室長手方向に沿う断面説明図である。また、第1実施形態と同様の部分には同一符号を付している。

【0081】

このヘッドでは、特に図8のB部に示すように、電極パッド部23以外の電極引出し部13aなどの配線を耐腐食性膜21である有機樹脂膜で被覆保護した。その他の構成は前記第1実施形態と同様である。

【0082】

このヘッドについて信頼性試験を行った結果、電極パッド部23以外の配線を保護しない場合は配線不良が発生する時間でも配線の不良は見られなかった。したがって、配線上を耐腐食性膜で保護することで高い信頼性の配線を有するヘッドが実現できる。

【0083】

次に、本発明の液滴吐出ヘッドの第3実施形態に係るインクジェットヘッドについて説明すると、前記第1実施形態と同様の構造において、電極パッド部23以外の配線の保護被覆と空隙封止孔20の封止に耐腐食性膜21として塗化シリ

コン膜を形成した。このヘッドについて信頼性試験を行った結果、有機樹脂膜で保護、封止した場合と同様に高信頼性の配線を有するヘッドが得られた。

【0084】

ここで、上述したアクチュエータ基板の液滴吐出ヘッド以外の応用例としては、プロジェクター等に用いる光スイッチがある。この場合、画素に対応して振動板をレイアウト形成し最表面に光を反射する材料、例えばアルミニウム等を形成する。このようにすれば、振動板の撓みに応じて反射角が変わるために、光の変調が可能となる。光スイッチとして、このアクチュエータ基板を利用する場合は、前述した流路形成部材やノズル板を接合しない。

【0085】

次に、本発明に係る液滴吐出ヘッドをインクタンクと一緒にしたインクカートリッジ（インクタンク一体型ヘッド）について図9を参照して説明する。

このインクカートリッジ100は、ノズル孔101等を有する上記各実施形態のいずれかのインクジェットヘッド102と、このインクジェットヘッド102に対してインクを供給するインクタンク103とを一体化したものである。

【0086】

このように本発明に係る液滴吐出ヘッドであるインクジェットヘッドとインクタンクとを一体化することにより、信頼性が高く、滴吐出特性のバラツキの少ない液滴吐出ヘッドを有するインクカートリッジが得られる。

【0087】

次に、本発明に係るインクジェット記録装置の一例について図10及び図11を参照して説明する。なお、図10は同記録装置の斜視説明図、図11は同記録装置の機構部の側面説明図である。

【0088】

このインクジェット記録装置は、記録装置本体111の内部に主走査方向に移動可能なキャリッジ、キャリッジに搭載した本発明に係る液滴吐出ヘッドからなる記録ヘッド、記録ヘッドへインクを供給するインクカートリッジ等で構成される印字機構部112等を収納し、装置本体111の下方部には前方側から多数枚の用紙113を積載可能な給紙カセット（或いは給紙トレイでもよい。）11

4を抜き差し自在に装着することができ、また、用紙113を手差しで給紙するための手差しトレイ115を開倒することができ、給紙カセット114或いは手差しトレイ115から給送される用紙113を取り込み、印字機構部112によつて所要の画像を記録した後、後面側に装着された排紙トレイ116に排紙する。

【0089】

印字機構部112は、図示しない左右の側板に横架したガイド部材である主ガイドロッド121と従ガイドロッド122とでキャリッジ123を主走査方向（図11で紙面垂直方向）に摺動自在に保持し、このキャリッジ123にはイエロー（Y）、シアン（C）、マゼンタ（M）、ブラック（Bk）の各色のインク滴を吐出する本発明に係る液滴吐出ヘッドであるインクジェットヘッドからなるヘッド124を複数のインク吐出口を主走査方向と交叉する方向に配列し、インク滴吐出方向を下方に向けて装着する。また、キャリッジ123にはヘッド124に各色のインクを供給するための各インクカートリッジ125を交換可能に装着している。なお、本発明に係るインクカートリッジを搭載するようにすることもできる。

【0090】

インクカートリッジ125は上方に大気と連通する大気口、下方にはインクジェットヘッドへインクを供給する供給口を、内部にはインクが充填された多孔質体を有しており、多孔質体の毛管力によりインクジェットヘッドへ供給されるインクをわずかな負圧に維持している。

【0091】

また、記録ヘッドとしてここでは各色のヘッド124を用いているが、各色のインク滴を吐出するノズルを有する1個のヘッドでもよい。

【0092】

ここで、キャリッジ123は後方側（用紙搬送方向下流側）を主ガイドロッド121に摺動自在に嵌装し、前方側（用紙搬送方向上流側）を従ガイドロッド122に摺動自在に載置している。そして、このキャリッジ123を主走査方向に移動走査するため、主走査モータ127で回転駆動される駆動ブーリ128と従

動ブーリ129との間にタイミングベルト130を張装し、このタイミングベルト130をキャリッジ123に固定しており、主走査モーター127の正逆回転によりキャリッジ123が往復駆動される。

【0093】

一方、給紙カセット114にセットした用紙113をヘッド124の下方側に搬送するために、給紙カセット114から用紙113を分離給装する給紙ローラ131及びフリクションパッド132と、用紙113を案内するガイド部材133と、給紙された用紙113を反転させて搬送する搬送ローラ134と、この搬送ローラ134の周面に押し付けられる搬送コロ135及び搬送ローラ134からの用紙113の送り出し角度を規定する先端コロ136とを設けている。搬送ローラ134は副走査モータ137によってギヤ列を介して回転駆動される。

【0094】

そして、キャリッジ123の主走査方向の移動範囲に対応して搬送ローラ134から送り出された用紙113を記録ヘッド124の下方側で案内する用紙ガイド部材である印写受け部材139を設けている。この印写受け部材139の用紙搬送方向下流側には、用紙113を排紙方向へ送り出すために回転駆動される搬送コロ141、拍車142を設け、さらに用紙113を排紙トレイ116に送り出す排紙ローラ143及び拍車144と、排紙経路を形成するガイド部材145、146とを配設している。

【0095】

記録時には、キャリッジ123を移動させながら画像信号に応じて記録ヘッド124を駆動することにより、停止している用紙113にインクを吐出して1行分を記録し、用紙113を所定量搬送後次の行の記録を行う。記録終了信号または、用紙113の後端が記録領域に到達した信号を受けることにより、記録動作は、用紙113を排紙する。この場合、ヘッド124を構成する本発明に終了させ用紙113を排紙する。この場合、ヘッド124はインク滴噴射の制御性が向上し、特性変動が抑制されるインクジェットヘッドはインク滴噴射の制御性が向上し、特性変動が抑制されているので、安定して高い画像品質の画像を記録することができる。

【0096】

また、キャリッジ123の移動方向右端側の記録領域を外れた位置には、ヘッ

ド124の吐出不良を回復するための回復装置147を配置している。回復装置147はキャップ手段と吸引手段とクリーニング手段を有している。キャリッジ123は印字待機中にはこの回復装置147側に移動されてキャッピング手段でヘッド124をキャッピングされ、吐出口部を湿润状態に保つことによりインク乾燥による吐出不良を防止する。また、記録途中などに記録と関係しないインクを吐出することにより、全ての吐出口のインク粘度を一定にし、安定した吐出性能を維持する。

【0097】

吐出不良が発生した場合等には、キャッピング手段でヘッド124の吐出口（ノズル）を密封し、チューブを通して吸引手段で吐出口からインクとともに気泡等を吸い出し、吐出口面に付着したインクやゴミ等はクリーニング手段により除去され吐出不良が回復される。また、吸引されたインクは、本体下部に設置された廃インク溜（不図示）に排出され、廃インク溜内部のインク吸収体に吸収保持される。

【0098】

このように、このインクジェット記録装置においては本発明に係る液滴吐出ヘッドであるインクジェットヘッドを搭載しているので、滴吐出特性のばらつきが少なく、長期にわたり安定した滴吐出特性が得られ、信頼性が高いので、安定して高画質記録を行うことができる。

【0099】

なお、上記実施形態においては、液滴吐出ヘッドとしてインクジェットヘッドに適用した例で説明したが、インクジェットヘッド以外の液滴吐出ヘッドとして、例えば、液体レジストを液滴として吐出する液滴吐出ヘッド、DNAの試料を液滴として吐出する液滴吐出ヘッドなどの他の液滴吐出ヘッドにも適用できる。また、マイクロポンプなどの液体を輸送するマイクロデバイスにも適用することができる。

【0100】

なお、上述したように、本発明に係る液滴吐出ヘッドを構成するアクチュエータ基板は、液滴吐出ヘッド以外の例えばプロジェクター等に用いる光スイッチや

、その他液体輸送マイクロポンプなどにも適用することができる。

【0101】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る液滴吐出ヘッドによれば、振動板の液流路側表面に液に対して耐腐食性を有する耐腐食性膜が形成されるとともに、この耐腐食性膜を構成する材料で振動板と個別電極との間に形成される空隙に通じる空隙封止孔が封止されているので、低コストで、空隙を外界の影響から長期にわたって腐食することなしに完全に遮断することができ、安定した滴吐出動作を行えるようになり、信頼性が向上する。

【0102】

本発明に係る液滴吐出ヘッドの製造方法によれば、振動板部材と個別電極間の空隙を犠牲層エッチングにより形成する空隙形成工程と、振動板部材上に耐腐食性膜を形成し、同時に犠牲層エッチングのためのエッチホール（空隙形成孔）を形成し、同時に空隙封止孔を封止する工程とを含むので、耐腐食性膜を形成するときに同一材料で同時に空隙封止孔を封止することができ、低コスト化を図れる。

【0103】

本発明に係るインクカートリッジによれば、本発明に係る液滴吐出ヘッドとのヘッドにインクを供給するインクタンクを一体化したので、滴吐出特性のバラツキが低減し、信頼性が向上する。

【0104】

本発明に係るインクジェット記録装置によれば、インク滴を吐出するインクジェットヘッドとして本発明に係る液滴吐出ヘッド又は本発明に係るインクカートリッジを搭載したので、高い信頼性で高画質記録を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の液滴吐出ヘッドの第1実施形態に係るインクジェットヘッドの断面斜視説明図

【図2】

同ヘッドの液室長手方向に沿う断面説明図

【図3】

図2の要部拡大断面説明図

【図4】

本発明に係る液滴吐出ヘッドの製造方法を説明する説明図

【図5】

アクチュエータ基板の製造工程を説明する説明図

【図6】

空隙形成孔と封止との関係の説明に供する説明図

【図7】

本発明の液滴吐出ヘッドの第2実施形態に係るインクジェットヘッドの断面斜視説明図

【図8】

同ヘッドの液室長手方向に沿う断面説明図

【図9】

本発明に係るインクカートリッジの斜視説明図

【図10】

本発明に係るインクジェット記録装置の一例を示す斜視説明図

【図11】

同記録装置の機構部の側面説明図

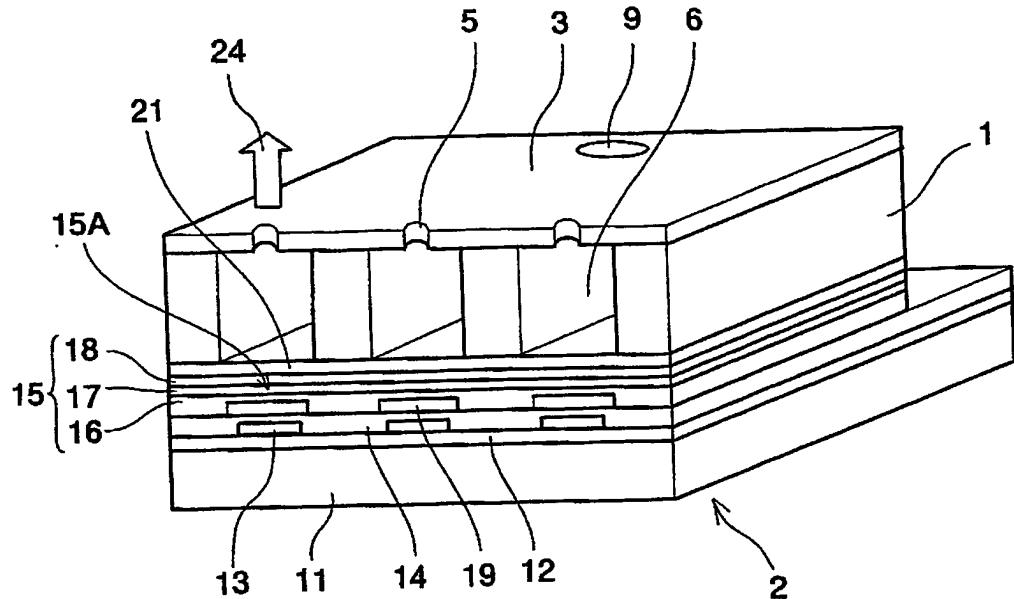
【符号の説明】

1…流路形成部材、2…アクチュエータ基板、3…ノズル板、5…ノズル、6…加圧液室、7…流体抵抗部、8…共通液室、9…インク供給口、11…支持基板、13…個別電極、15…振動板部材、15A…振動板、19…空隙、20…空隙封止孔、21…耐腐食性膜。

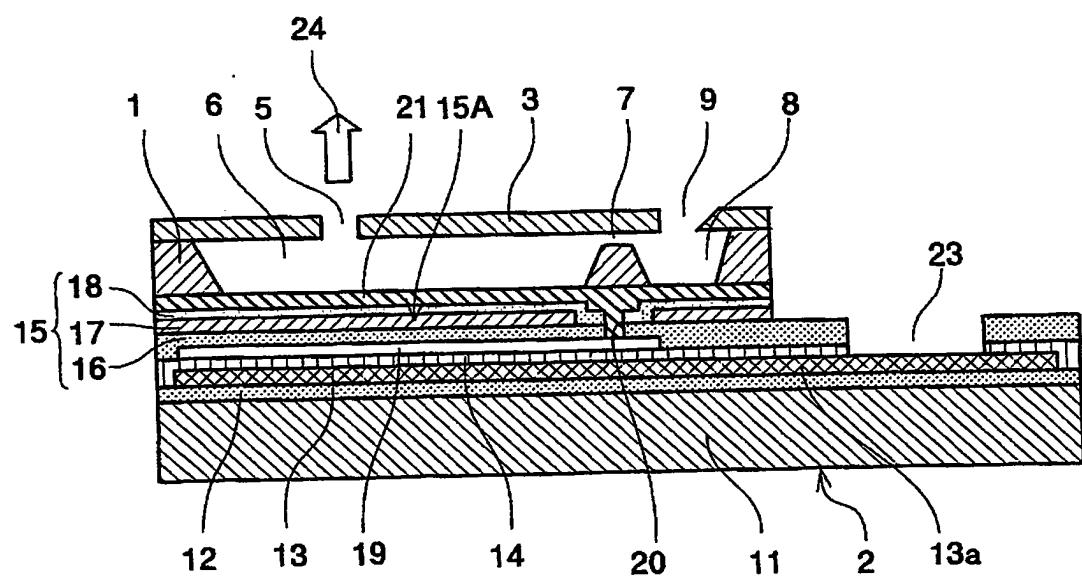
【書類名】

図面

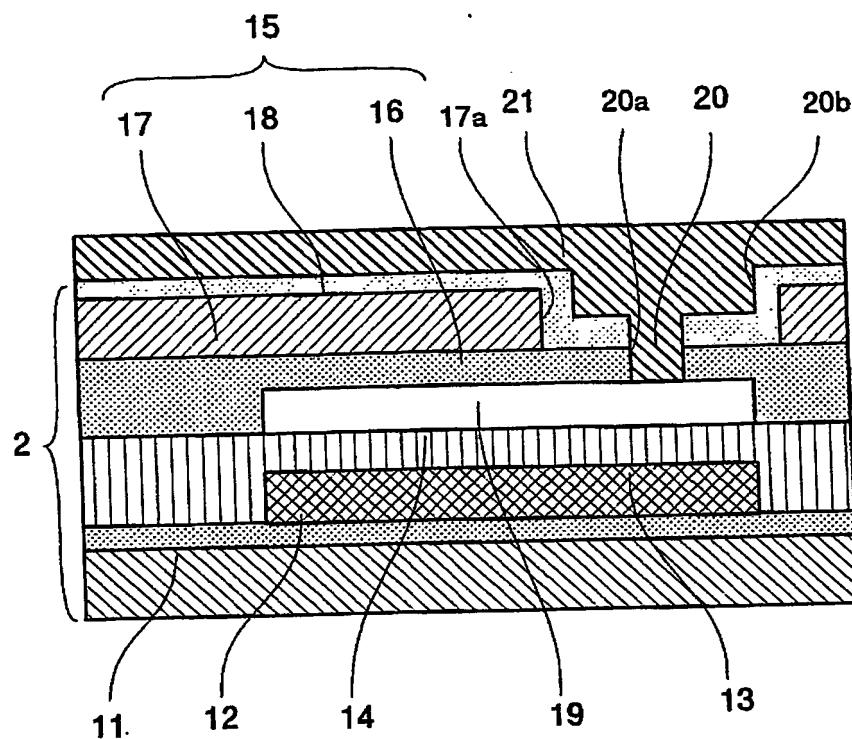
【図1】



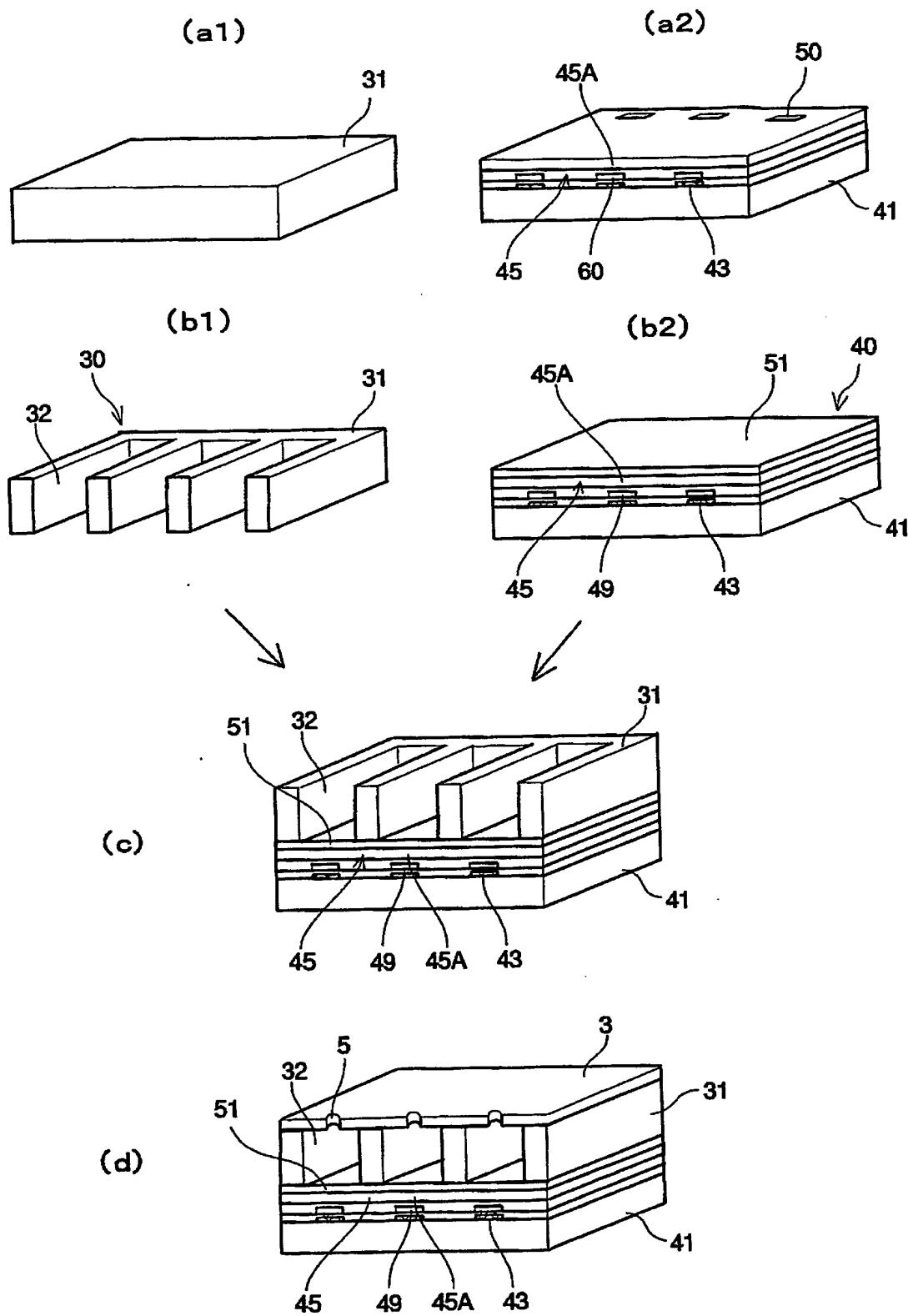
【図2】



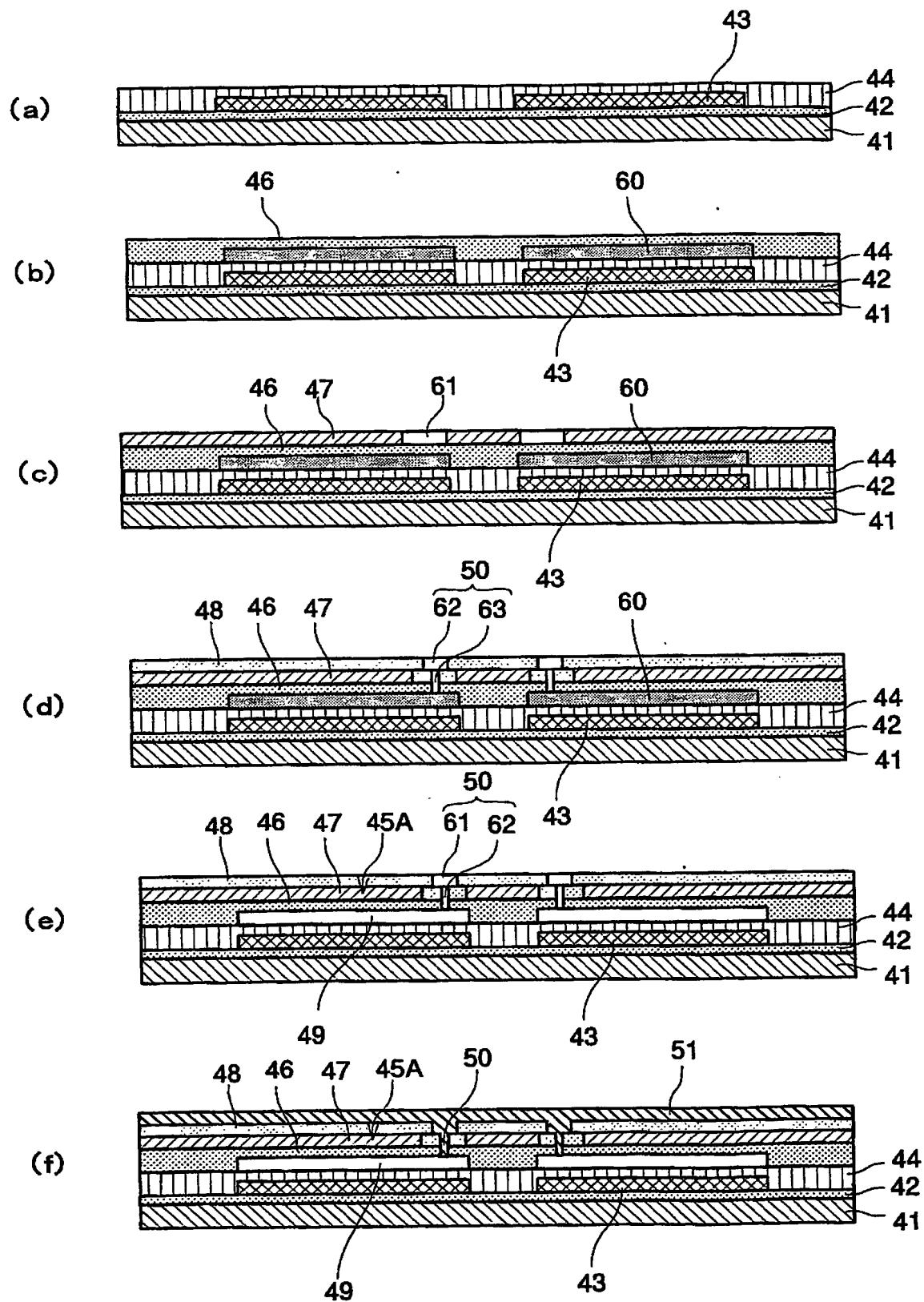
【図3】



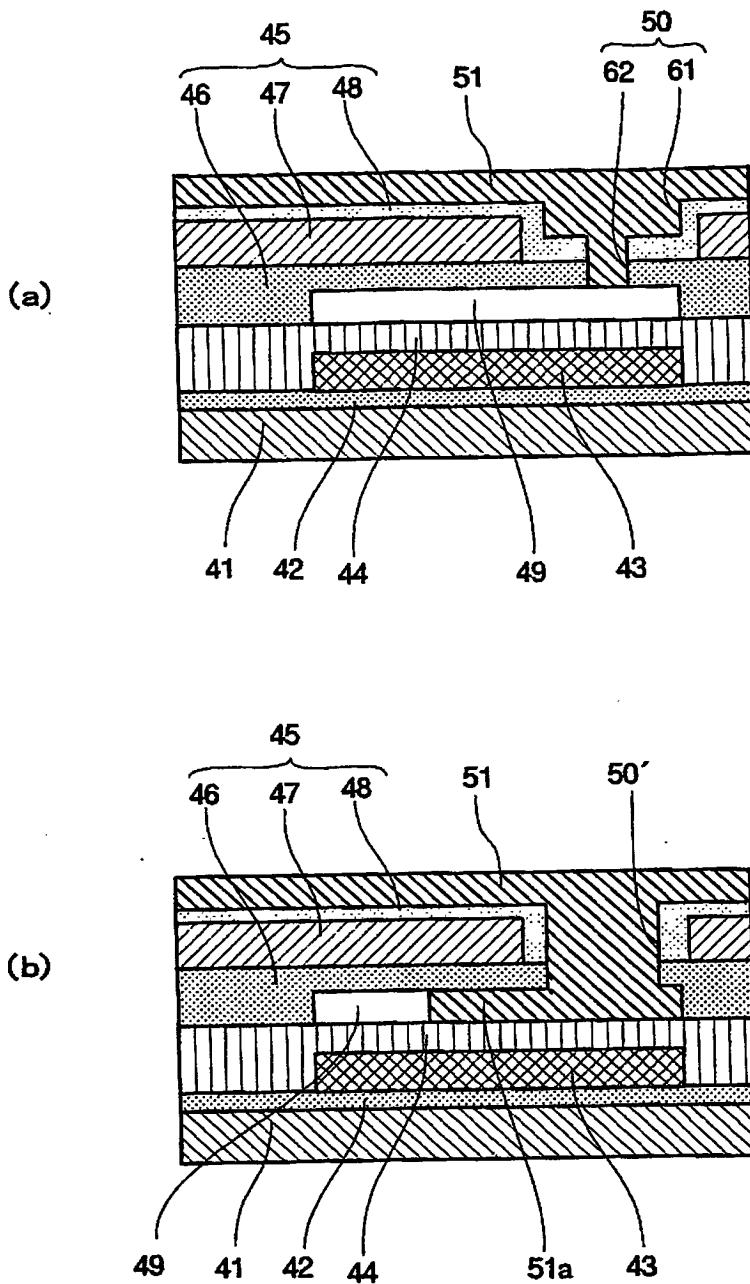
【図4】



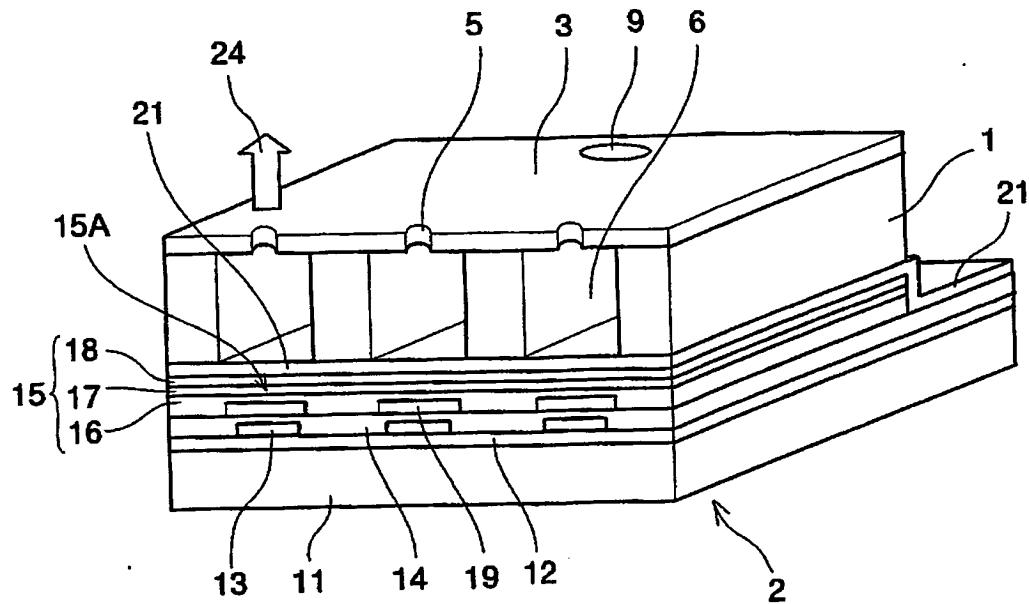
【図5】



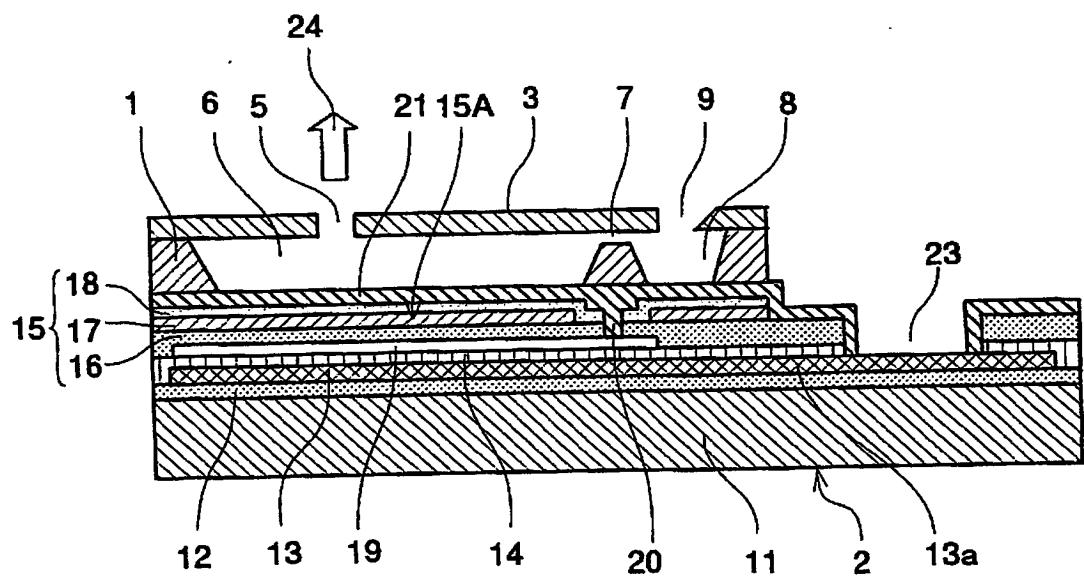
【図6】



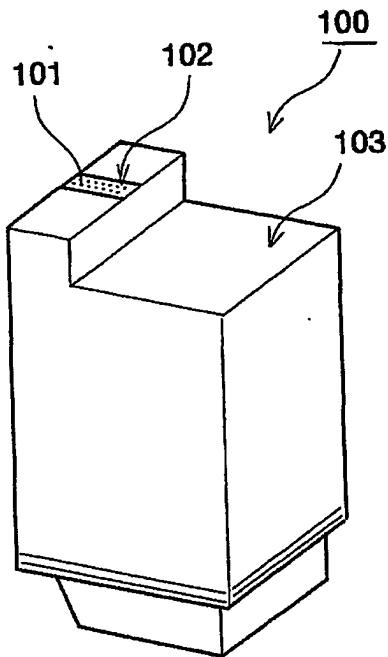
【図7】



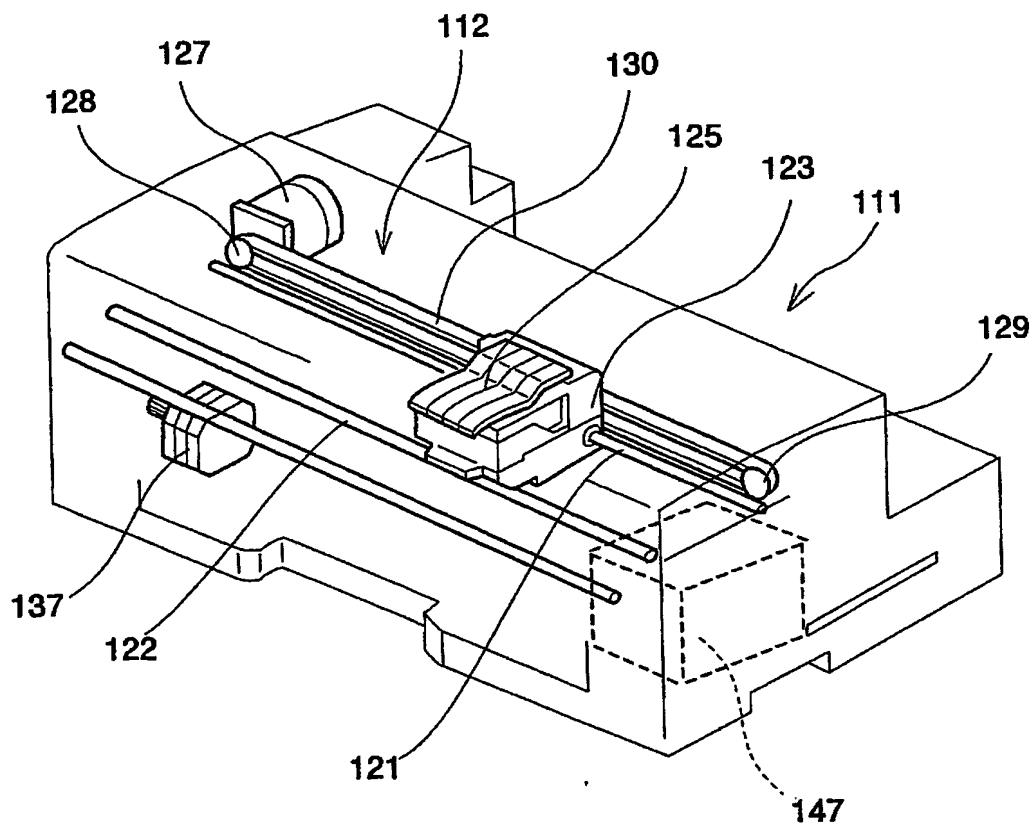
【図8】



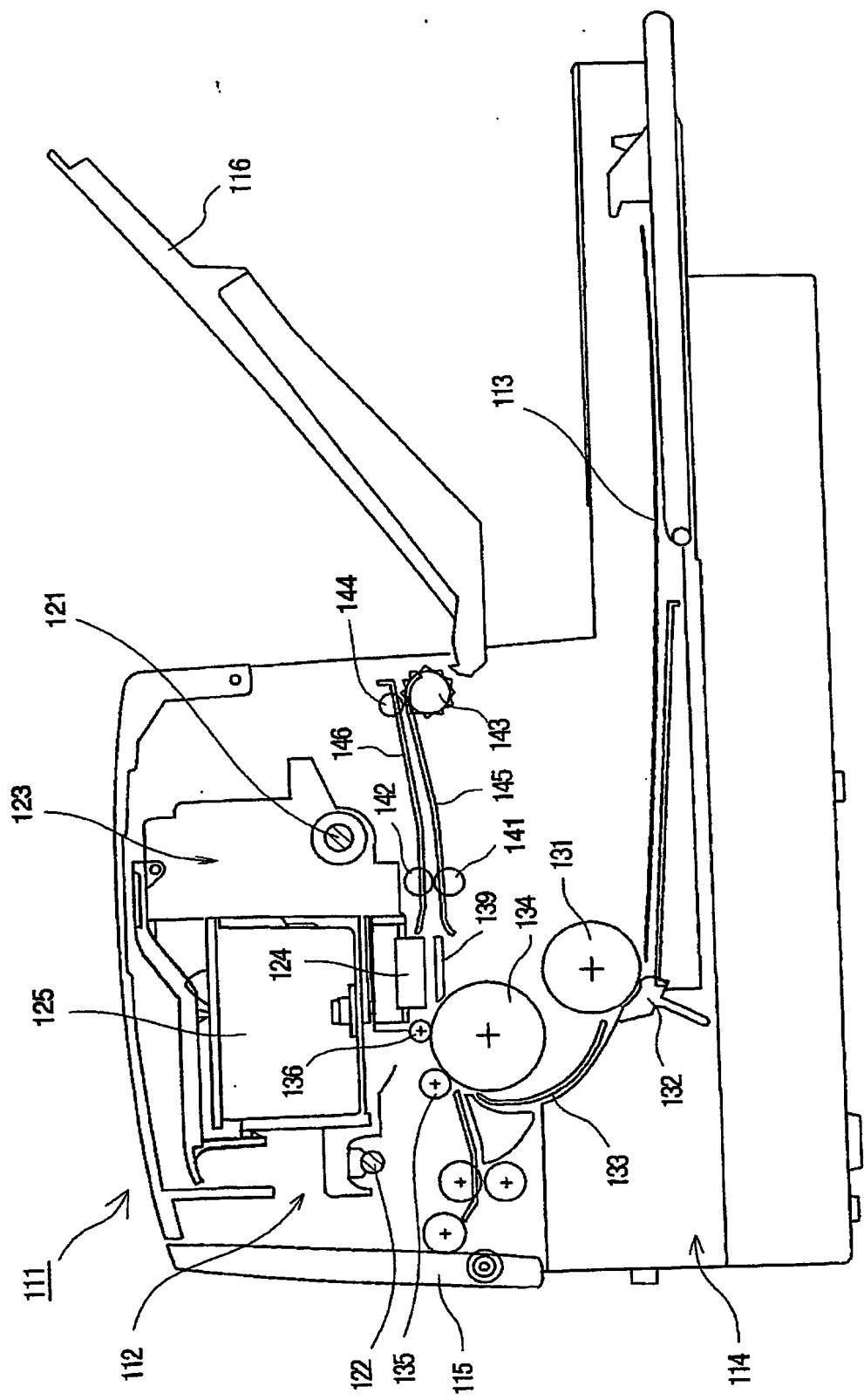
【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コストで、空隙を外界の影響から長期にわたって腐食することなしに完全に遮断することができず、滴吐出特性にばらつきが生じたり、動作が不安定になる。

【解決手段】 振動板15Aを形成する振動板部材15の加圧室側表面にインクに対して耐腐食性を有する耐腐食性膜21を形成し、この耐腐食性膜21を構成する材料で振動板15Aと個別電極13との間に形成される空隙19に通じる空隙封止孔20を封止した。

【選択図】 図2

特願 2002-262345

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー

2. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー